

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 5, с. 911–917

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ЧАСТИЦ РЕЗИНЫ

© 2008 г. О. А. Серенко*, И. В. Тюнькин**, Г. П. Гончарук*, Е. С. Оболонкова*,
А. В. Ефимов**, С. Л. Баженов*

*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 29.03.2007 г.
Принята в печать 24.08.2007 г.

Исследовано разрушение композитов на основе ПЭВП, разрушающегося при распространении шейки, и частиц измельченной резины. Показано, что при повышении температуры в материалах, содержащих не более 8 об. % наполнителя, осуществляется переход от хрупкого к пластичному деформированию. Высказано предположение, что сохранение при повышенных температурах пластичности композитов на основе полимера с неустойчивым ростом шейки обусловлено совокупностью двух факторов – уменьшением высоты зуба текучести матричного полимера и увеличением степени вытяжки в шейке. Перечисленные обстоятельства резко снижают чувствительность материалов к дефектам, способствуют образованию и распространению шейки, а также изменяют вид образующихся дефектов от трещины к щелевидной поре.

Деформационное поведение дисперсно-наполненных композиционных материалов зависит от свойств матричного полимера, концентрации и размера частиц наполнителя. Последний фактор определяет вид дефектов, образующихся при отслоении или разрушении частиц наполнителя в ходе деформирования композита [1]. Так, вблизи мелких частиц формируются овальные поры, вблизи крупных – ромбовидные (микротрещины). Размер “крупных частиц” индивидуален для каждого полимера и определяется его вязкостью разрушения [1]. Овальные поры не являются опасными и не препятствуют дальнейшему растяжению наполненного полимера. Ромбовидные поры инициируют разрыв композита. При формировании ромбовидных пор материал разруша-

ется хрупко при низких значениях деформации. Уменьшение размера частиц наполнителя приводит к изменению формы дефектов и, как следствие, к переходу от хрупкого поведения композита к квазихрупкому и, наконец, к пластичному.

В работах [2, 3] было показано, что форма дефектов, образующихся вблизи частиц, зависит от температуры испытаний. Например, в материале ПП-СКЭПТ при постоянных значениях концентрации и размере частиц резины по мере повышения температуры наблюдалось видоизменение дефектов от крейзов к ромбовидным порам и затем к овальным или щелевидным порам [3]. Менялся и характер разрушения этого композита от хрупкого к разрыву при формировании шейки и, наконец, к пластичному растяжению, при котором шейка прорастала на всю рабочую часть об-

E-mail: oserenko@yandex.ru (Серенко Ольга Анатольевна).

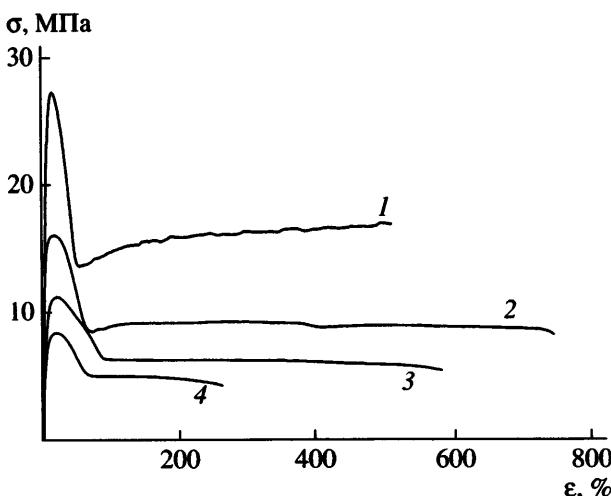


Рис. 1. Кривые растяжения ПЭВП при 20 (1), 50 (2), 70 (3) и 90°C (4).

разца. Можно сделать вывод, что увеличение температуры влияет на форму дефектов и характер разрыва композита аналогично уменьшению размера частиц.

При исследовании материала на основе ПЭВП, разрушающегося при распространении шейки, было установлено, что для инициации его хрупкого разрушения достаточно одной крупной частицы резины [4]. Вблизи нее формируется трещина, быстро перерастающая в магистральную. Причиной хрупкого разрушения этого композита является отсутствие деформационного упрочнения в матричном полимере. Заметим, что деформационное упрочнение полимера характеризуют отношением его прочности при разрыве к напряжению вытяжки шейки, которое называют коэффициентом упрочнения R [5]. Величина R влияет на концентрацию наполнителя V_f^* при переходе от пластичного к хрупкому разрушению [5, 6]. Если полимер разрушается при распространении шейки, то $R = 1$, а величина $V_f^* \rightarrow 0$. В действительности для перехода от пластичного к хрупкому разрушению достаточно крайне незначительного количества частиц наполнителя. При введении наноразмерных частиц в подобные полимеры получаемые материалы разрушаются при формировании шейки квазихрупко [7]. Возникает вопрос, будет ли оказывать влияние температура на вид дефекта (трещины, ромбовидные, овальные или щелевидной поры) и на деформационное по-

ведение материалов, матричный полимер которых разрушается при распространении шейки.

Цель настоящей работы – исследование влияния температуры на характер разрушения и свойства композитов на основе ПЭВП, коэффициент деформационного упрочнения R которого равен единице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления композиционного материала использовали ПЭВП марки 277-73. В качестве наполнителя применяли полидисперсную резиновую крошку, полученную при упруго-деформационном измельчении автомобильных уплотнителей, изготовленных на основе СКЭПТ. Размер частиц резины 10–800 мкм.

Условия смешения ПЭВП и эластичного наполнителя, а также условия прессования пластин из полученных композиций даны в работе [4]. Концентрацию наполнителя V_f изменяли от 2 до 26 об. %, что соответствует 2.5–30 мас. %.

Механические испытания композитов проводили на динамометрической установке 203Р-005, снабженной термокамерой. Температуру испытаний изменяли от 20 до 90°C. Точность измерения температуры ±1°C. Образцы представляли собой двусторонние лопатки с размером рабочей части 5 × 35 мм. Перед растяжением образец предварительно выдерживали при заданной температуре ~5 мин. Скорость растяжения 20 мм/мин.

Степень вытяжки в шейке полимера определяли как отношение исходной площади поперечного сечения к площади сечения шейки образца, растянутого до определенной деформации.

Поверхность деформированных композитов изучали с помощью растрового электронного микроскопа "Hitachi S-520" и оптического микроскопа МБС-9, снабженного видеокамерой.

В работе использовали величины напряжений, рассчитанные на исходное сечение образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые растяжения ПЭВП при разной температуре. При повышении температуры характер деформирования полимера не изменяется. Как при 20, так и при 90°C в нем

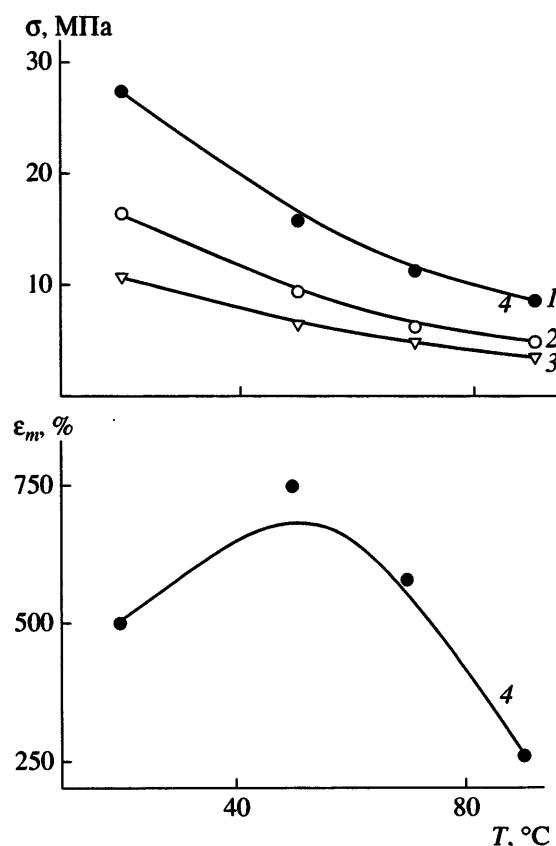


Рис. 2. Влияние температуры на деформационно-прочностные свойства ПЭВП: 1 – верхний предел текучести, 2 – прочность при разрыве, 3 – высота зуба текучести, 4 – относительное удлинение при разрыве.

образуется шейка, и разрушение происходит в процессе ее распространения через рабочую часть образца. Подобное поведение материалов называют неустойчивым ростом шейки. Его особенностью является сильная чувствительность к наличию случайных дефектов. Неустойчивое распространение шейки соответствует переходу от пластичного к хрупкому поведению материала.

Температурные зависимости деформационно-прочностных характеристик ПЭВП представлены на рис. 2. Величины верхнего предела текучести σ_y (кривая 1) и прочности σ_m ПЭВП (кривая 2) монотонно уменьшаются с повышением температуры. Заметим, что для исследуемого полимера прочность при разрыве равна напряжению вытяжки шейки, поскольку он разрушается на стадии ее распространения. Высота зуба текучести ПЭВП, определяемая как разность верхнего предела текучести и прочности ($\sigma_y - \sigma_m$), также пони-

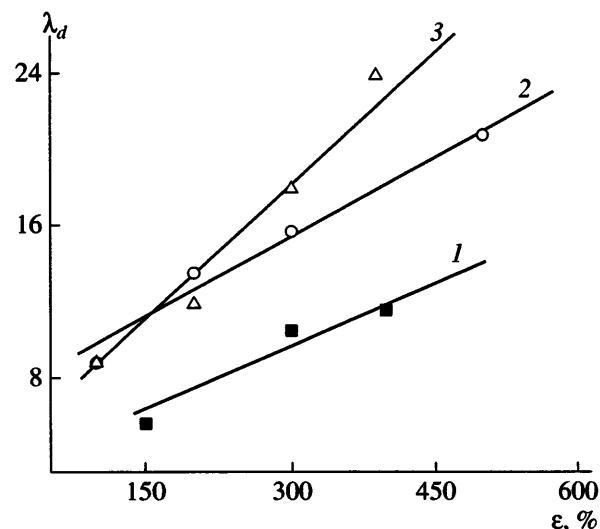


Рис. 3. Зависимость степени вытяжки шейки ПЭВП от деформации образца при 20 (1), 50 (2) и 70°C (3).

жается с ростом температуры (кривая 3). Снижение высоты зуба текучести свидетельствует об увеличении размера зоны, в которой неориентированный полимер переходит в шейку, и о снижении уровня перенапряжений в этой зоне.

Относительное удлинение при разрыве ПЭВП ϵ_m проходит через максимум при 50°C (кривая 4). Снижение деформации при разрыве при дальнейшем повышении температуры обусловлено склонностью полимера к высокотемпературному охрупчиванию [8].

На рис. 3 приведена степень вытяжки в шейке ПЭВП λ_d в зависимости от деформации образца при разной температуре. Отметим нетипичные для полимеров очень высокие значения λ_d , достигающие 24. Величина степени вытяжки в шейке ПЭВП не является константой и увеличивается с ростом деформации образца. Подобное поведение нехарактерно для полимеров. Оно свидетельствует об одновременном прохождении двух процессов – распространения шейки и ее течения. При повышении температуры рост степени удлинения в шейке при растяжении образца становится более выраженным. Так при 70°C степень вытяжки ПЭВП в шейке в момент ее формирования (макродеформация образца $\epsilon = 100\%$) составляет 8.5, а при дальнейшем растяжении она достигает 20 при $\epsilon = 450\%$.

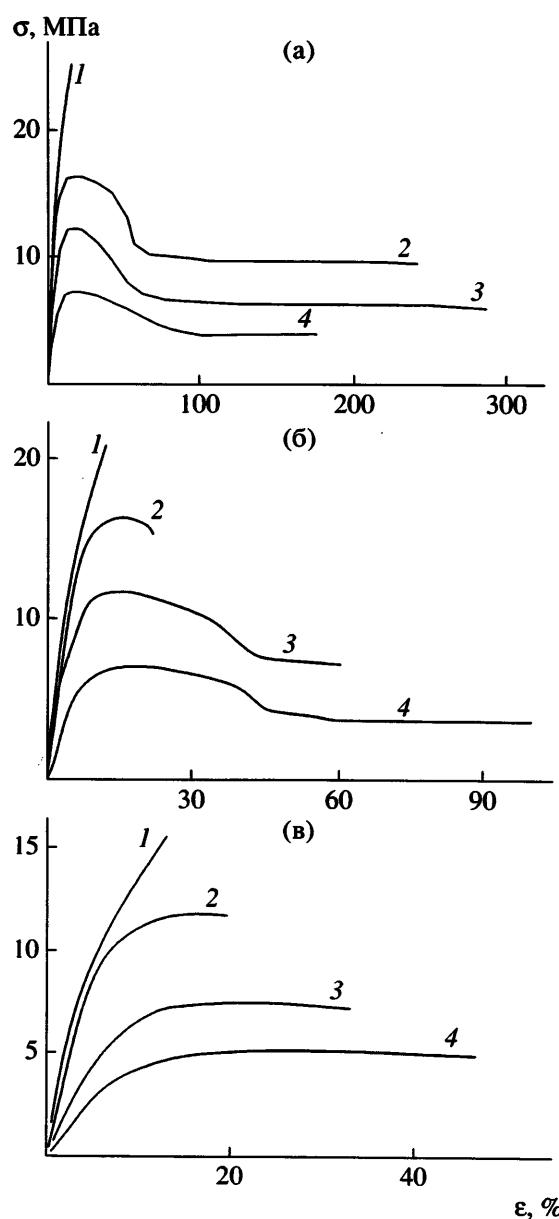


Рис. 4. Кривые растяжения ПЭВП, содержащего 2 (а), 8 (б) и 26 об. % СКЭПТ (в), при 20 (1), 50 (2), 70 (3) и 90°C (4).

Таким образом, при увеличении температуры характер растяжения матричного полимера не изменяется. Он разрушается при распространении шейки, и его коэффициент деформационного упрочнения остается равным единице. Можно ожидать, что композиты на основе этого полимера, содержащие небольшое количество частиц резины, будут разрушаться хрупко как при комнатной, так и при повышенной температуре. С учетом снижения высоты зуба текучести матричного полимера и уменьшения уровня перенапря-

жений в зоне перехода в шейку возможен квазихрупкий разрыв материалов, т.е. разрыв при формировании шейки.

Анализ влияния температуры на деформационное поведение системы ПЭВП–СКЭПТ проводем на примере композитов, содержащих 2, 8 и 26 об. % частиц резины. На рис. 4а приведены кривые растяжения композита ПЭВП–2 об. % СКЭПТ. При 20°C материал разрушается хрупко (кривая 1). Повышение температуры до 50° сопровождается резким ростом пластичности композита (кривая 2). Его разрыв происходит при распространении шейки. Такой характер разрушения системы сохраняется и при более высоких температурах (кривые 3, 4). Следовательно, при 50°C в ПЭВП с 2 об. % частиц резины происходит хрупко-пластичный переход.

Изменение характера разрыва наблюдается и в ПЭВП с концентрацией наполнителя 8 об. %, но температура при хрупко-пластичном переходе возрастает до 70°C. Как видно из рисунка 4б, при 20°C этот материал разрушается хрупко (кривая 1). При 50°C его разрыв происходит на начальной стадии развития пластической деформации (кривая 2), а при 70 и 90°C на диаграммах растяжения композита наблюдается зуб текучести (кривые 3, 4). Материал разрушается при распространении шейки, но его относительное удлинение при разрыве невелико и не превышает 90%.

Отметим, что деформационное поведение при повышении температуры меняется также в композите ПЭВП–СКЭПТ с концентрацией СКЭПТ выше 8, но не более 26 об. %. При 70°C композиты разрушаются при формировании шейки, т.е. осуществляется переход от хрупкого, до достижения верхнего предела текучести материала, к квазихрупкому разрыву.

Диаграммы деформирования ПЭВП, содержащего 26 об. % частиц резины, представлены на рис. 4в. С повышением температуры их вид несколько изменяется. Плато на кривых растяжения свидетельствует о появлении пластичности в этом материале. Однако при анализе формы разрушенных образцов в плоскости разрыва не было обнаружено локального сужения, свойственного начальной стадии образования шейки.

На рис. 5 приведены зависимости деформации композитов при разрыве ϵ_c от температуры. Для

ПЭВП с $V_f = 2$ об. % (кривая 1) зависимость $\epsilon_c - T$ имеет вид ступени. В температурном интервале хрупкого поведения композита деформации при разрыве малы. При изменении механизма разрушения при 50°C (переход от хрупкого к пластичному деформированию) величина ϵ_c резко возрастает. При дальнейшем повышении температуры некоторое снижение ϵ_c композита возможно связано с уменьшением разрывных удлинений матричного полимера (рис. 2, кривая 4).

Для ПЭВП с $V_f = 8$ об. % удлинение при разрыве увеличивается при $T \geq 70^\circ\text{C}$ (рис. 5, кривая 2). Как и для менее наполненного материала, рост относительного удлинения связан с переходом от хрупкого поведения к разрушению при распространении шейки. Прирост ϵ_c при $T \geq 70^\circ\text{C}$ наблюдается и для ПЭВП с 17 об. % наполнителя (кривая 3), хотя он меньше, чем в материале с $V_f = 8$ об. % частиц. В этом случае возрастание деформации при разрыве вызвано переходом от хрупкого разрыва к разрушению при формировании шейки. Удлинение при разрыве композита с 26 об. % резины, деформационное поведение которого не изменяется, практически не увеличивается с повышением температуры.

Таким образом, с ростом температуры деформационное поведение ПЭВП, содержащего не более 8 об. % частиц резины, меняется от хрупкого к пластичному растяжению. Температура хрупко-пластичного перехода зависит от концентрации частиц резины и повышается с увеличением степени наполнения.

Сохранение шейки в материалах на основе полимера с ее неустойчивым ростом – довольно необычное явление, и оно противоречит сделанному выше предположению о возможном характере разрыва низконаполненных композитов – хрупким или квазихрупким. Появление пластичности при повышенных температурах в ПЭВП с $V_f \leq 8$ об. % свидетельствует о том, что матричный полимер, не изменяя своего характера растяжения, перестает быть крайне чувствительным к дефектам. На рис. 6 приведены снимки разрушенного при 70°C образца ПЭВП с 8 об. % наполнителя. При этой температуре частицы резины не препятствуют образованию шейки в материале. Он разрушается при ее распространении. В шейке частицы разрушены, а образовавшиеся поры сильно вытянуты вдоль оси растяжения (рис. 6а,

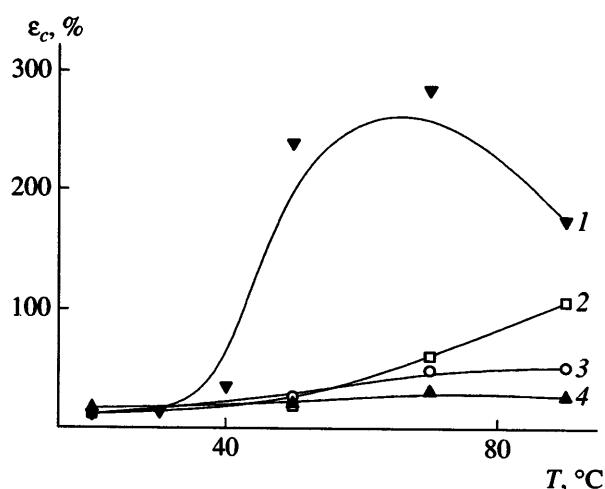


Рис. 5. Температурная зависимость относительного удлинения при разрыве композитов, содержащих 2 (1), 8 (2), 17 (3) и 26 об. % наполнителя (4).

бб). Сформировавшиеся дефекты напоминают продольные трещины (или щелевидные поры), способные прорастать из области шейки даже в упругую часть образца (рис. бв). При растяжении увеличивается длина дефектов, но не наблюдается их поперечного роста. На приведенных снимках хорошо просматривается сильно ориентированная, фибрillизованная структура матричного полимера, напоминающая волокнистый композит (рис. бб). Очевидно, это обстоятельство предотвращает поперечный рост пор. Так, в работе [9] было показано, что в пластической зоне, образующейся в вершине трещины ПЭВП, высокоориентированный полимер препятствует поперечному развитию трещины и изменяет направление ее увеличения. Можно заключить, что с повышением температуры трансформируется вид формирующихся в материале дефектов от трещины к щелевидной поре. В отличие от композита на основе ПП [2] в материале ПЭВП-СКЭПТ разрыв, инициируемый образованием и ростом ромбовидных пор, отсутствует.

Возможно, сохранение шейки в наполненном полимере, который в исходном состоянии разрушается при ее распространении, обусловлено совокупностью двух факторов. Во-первых, уменьшение высоты зуба текучести матричного полимера (рис. 2, кривая 3). Оно должно приводить к снижению уровня перенапряжений в переходной зоне от упругодеформированной области к шейке. Это обстоятельство уменьшает вероятность

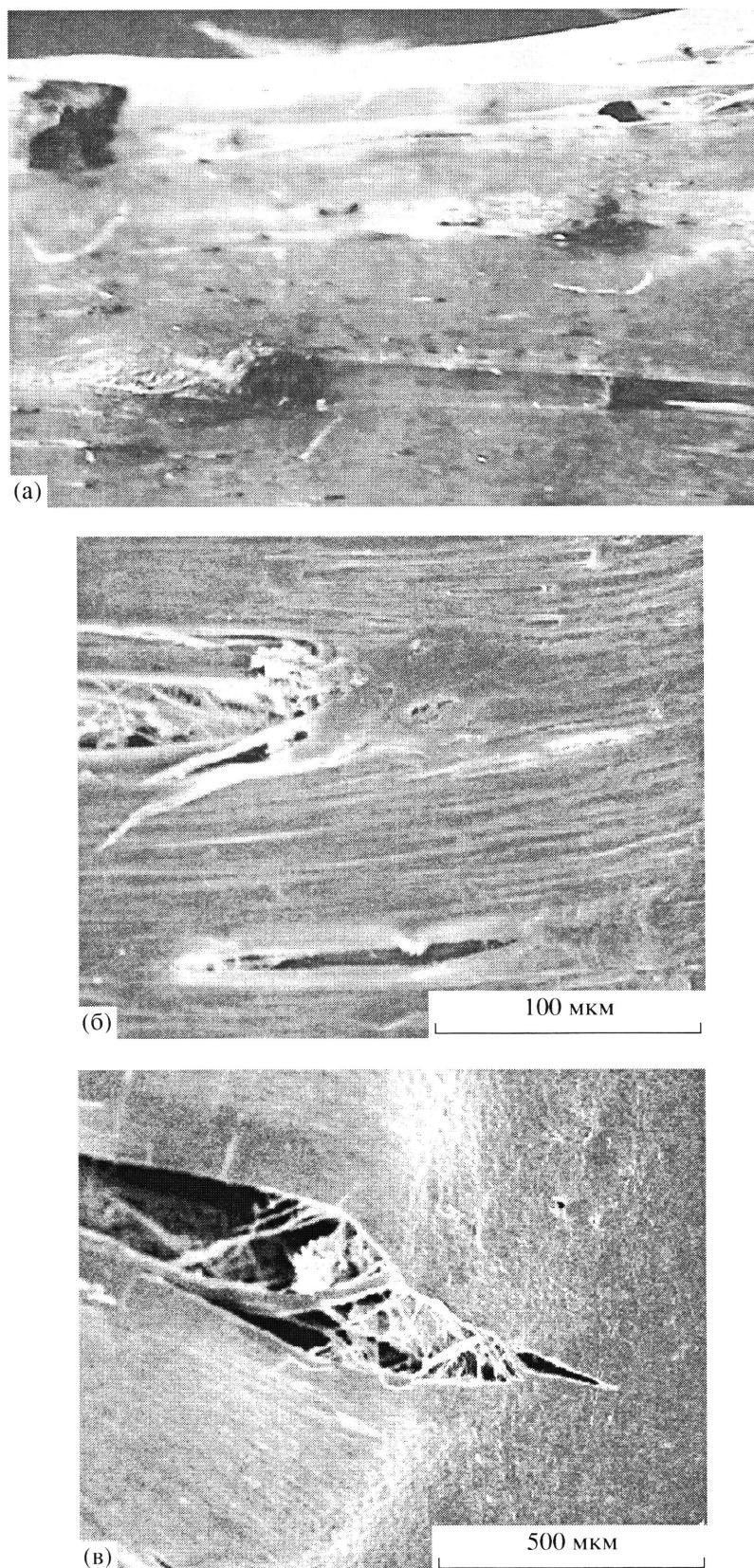


Рис. 6. Поверхность образца ПЭВП – 8 об. % наполнителя, разрушенного при 70°C: а, б – область шейки, в – переходная зона от упругодеформированной области к шейке. Увеличение 15 (а).

зарождения магистральной трещины вблизи крупных частиц резины и разрыва композита до начала пластического течения матрицы. Во-вторых, увеличение степени вытяжки в шейке при повышении температуры (рис. 3) и формирование фибрillизованной структуры матричного полимера в шейке, что препятствует поперечно-му росту образующихся пор и быстрому разрушению материала. Перечисленные обстоятельства резко снижают чувствительность композита к дефектам, способствуют образованию и распространению шейки.

Обобщая изложенные результаты, можно заключить, что повышение температуры оказывает влияние на форму образующихся дефектов в композите на основе ПЭВП, подавляя появление как поперечных трещин, так и ромбовидных пор и вызывая продольное расщепление матрицы (формирование щелевидных пор). Последние увеличивают свой размер только вдоль оси растяжения и не являются опасными. Видоизменение дефекта предопределяет смену механизма разрушения при постоянной концентрации частиц наполнителя от хрупкого до достижения верхнего предела текучести к разрыву при формировании или распространении шейки. В отличие от ромбовидных пор, инициирующих раннее разрушение композита, щелевидные дефекты в материале способствуют сохранению его пластичности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серенко О.А., Баженов С.Л., Насруллаев И.Н., Берлин Ал.Ал. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 1. С. 64.
2. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Насруллаев И.Н., Магомедов Г.М., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 11. С. 1900.
3. Серенко О.А., Гончарук Г.П., Ракитянский А.Л., Караева А.А., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 1. С. 71.
4. Баженов С.Л., Гончарук Г.П., Кнунянц М.И., Авинкин В.С., Серенко О.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 4. С. 637.
5. Bazhenov S.L., Li J.X., Hiltner A., Baer E. // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 52. № 2. P. 243.
6. Серенко О.А., Авинкин В.С., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 457.
7. Mallick P.K., Zhou Y. // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. P. 3183.
8. Акопян Е.Л., Нечай Т.В., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 3. С. 496.
9. Серенко О.А., Тюнькин И.В., Ефимов А.В., Баженов С.Л. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 6. С. 1035.

The Effect of Temperature on the Stress–Strain Behavior of Composites Based on High-Density Polyethylene and Rubber Particles

O. A. Serenko^a, I. V. Tyun'kin^b, G. P. Goncharuk^a,
E. S. Obolonkova^a, A. V. Efimov^b, S. L. Bazhenov^a

^a Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

^b Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

e-mail: oserenko@yandex.ru

Abstract—The failure behavior of composites based on HDPE, which breaks down at the necking stage, and dispersed rubber particles is studied. It was shown that the materials containing at most 8 vol % filler experience the brittle-to-ductile transition with increasing temperature. It was assumed that the ductility retained at elevated temperatures by the composites based on a polymer with unstable neck propagation is due to the interplay of two factors, the decrease the upper yield point of the matrix polymer and the increase in the polymer draw ratio in the neck. These factors markedly reduce the sensitivity of the materials to the presence of defects and facilitate neck formation and propagation, as well as change the form of the defects from cracks to slitlike pores.